

ナトリウムアミド及び 塩化窒素の一製法に就て

奥 原 哲

緒 言

本品は共に成生物として大層分解し易く数種の化学教科書^①及び化学実験書^②にはその製法は概念的に記載され居り仮令記されていても工業的製法^③を見出すことはできても具体的実験的に記されていない。

当実験室で試みた方法の一つを茲に紹介し本品の製法実験に関心ある諸士に些かの参考資料ともなれば幸甚の至と思ふ。

ナトリウムアミドの製法原理

本品の製法の原理や原理的な製法はよく記載され又工業的製造法についても述べられてゐるが簡単に実験室で採取される方法は記されていないから茲に述べる。

アモニアガスは NH_3 の分子式で示される通り窒素原子はその三つの電子を水素原子と共有結合をし



あとの二つの電子は lone pair electron をなして不安定な状態である。この共有結合に与る水素原子の代りにナトリウム原子が置換され得ることが考へられる Na NH_2 がナトリウムアミドに相当する。

実 験 操 作

金属ナトリウムは市販の品を用ひ石油の中からピンセットで摘み出し木板（乾燥した）の上に載せ 1c.m. × 1c.m. × 5m.m. の直方体に切り外側の皮を約 0.5m.m. 程皮を剥ぎ後厚さ約 1m.m. 程の板状に裁断する。この時指先は絶対に直接触れぬ事（若し触れると指先の水分によつて分解され局部の荒れ方甚しい）

此の断片を長さ約 7c.m. の磁製ボートに入れる。

アムモニアガスはアムモニアのポンペを使用すれば操作極めて簡単であるが一々ポンプの調節弁の取扱煩はしい為め手軽に実験室で採取する方法は塩化アムモニウムと消石灰又は生石灰とを混合したものに水を滴下してペースト状にしたものを徐熱する事が望ましいが不均一な熱の伝はり方の為め容器破損の虞れあるし又加熱中未反応の部分を充分に攪拌する事出来ぬ為めこの方法を避けた方がよい。

其の代り市販のアムモニア水34% (比重0.88) を平底フラスコ (1000cc. 入り) に入れ長さ 3c.m. 程の毛細管を三本入れ過沸騰を避け充分脱水する様に完全にガスを乾燥せしめると共に水銀を入れた流速計を設置してアムモニアガスの発生を加減を制御す。脱水剤としては曹達石圧塊状生石圧、固形苛性加里を使用す。

実験装置の説明

Aは 1,000cc. 入り平底又は円底フラスコに市販アムモニア水約 150cc. を入れ突沸を防ぐ為め長さ 3c.m. 太さ 0.5m.m. 程の毛細管を入れて置くフラスコの底にはアスベスト附金網又は砂を入れた皿を敷いて直接に熱に触れるのを防ぐ
Bは 50cc. 入り摺合はせコックの緻密な活栓のある分液漏斗でアムモニア水を補充用に付備ける。

Lは主管に活栓Mを側管に活栓Nを付け N の他端は他端に漏斗を附せる護謨管又はヴィニール管に連続せしめて瓦斯排気用にあてる。

Cは瓦斯乾燥塔で上部円筒の下部の狭くなつたところに硝子綿を入れその上に曹達石灰その上に硝子綿と交互に入れて三相とする。(塔の高さ30c.m.)

Dは径 2c.m. 高さ 10c.m. のU字管で塊状生石灰を入れておく

Eは径 2c.m. 長さ 1c.m. の硝子管で中に粒状苛性加里を入れ上下両端には脱脂綿を入れておく。

Fは長さ 10c.m. 太さ 1.5c.m. の太型試験管で水銀を深さ 1c.m. 程入れ瓦斯の流速の状態を測る目的とする。

Gは太さ 2.4c.m. 長さ 35c.m. の硬硝子製の燃焼管で両端を護謨栓で密閉す。

Hは磁製ボートで充分 100~150°C に熱し水分を去りデシケーターの中で冷却

乾燥せしめたものを入れておく。

I は6Nの硝酸水溶液を 500cc. を入れた壺である。

J は高さ 8c.m. 径 18c.m. の水槽である。

KはJの中に水を入れて倒立せしめて試験管の下端の中から他の導管を挿入しておく。

*

*

*

操作の開始に先だち相互の護謄栓の緊密度を詳細に点検しておく。

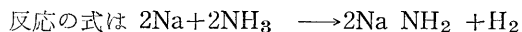
Bの分液漏斗の活栓をフラスコの内部と遮断しておきNを閉ぢMを開く。

前記の方法で裁断されたナトリウム片を冷却乾燥せしめた磁製ボートに廻らぬ様に入れて燃焼管の中程に差入れておく。

次にアモニア水を徐熱沸騰せしめF流速計の水銀の泡が2~3泡/秒の程度に流しKの倒立せる試験管中の水面が減少しこれ以上減らなくなつた時を注意し同時にJの硝酸水溶液中に泡が消滅するのを注視する。かかる状態になつたら泡の数を増大せしめ3~4泡/秒とする様にAのバーナーを少しく強熱す。

次にG燃焼管の中のボートのある下部に魚尾燈を1c.m.の距りを以つて長さ0.5c.m.の弱い黄色の焰を以つて加熱せしめると金属ナトリウム^⑤は融点97.5°Cであるから直ちに熔け更に熱して350°C前後に保つてその上を充分乾燥せるアモニアガスを通過せしめ5~12分程通過せしめる。

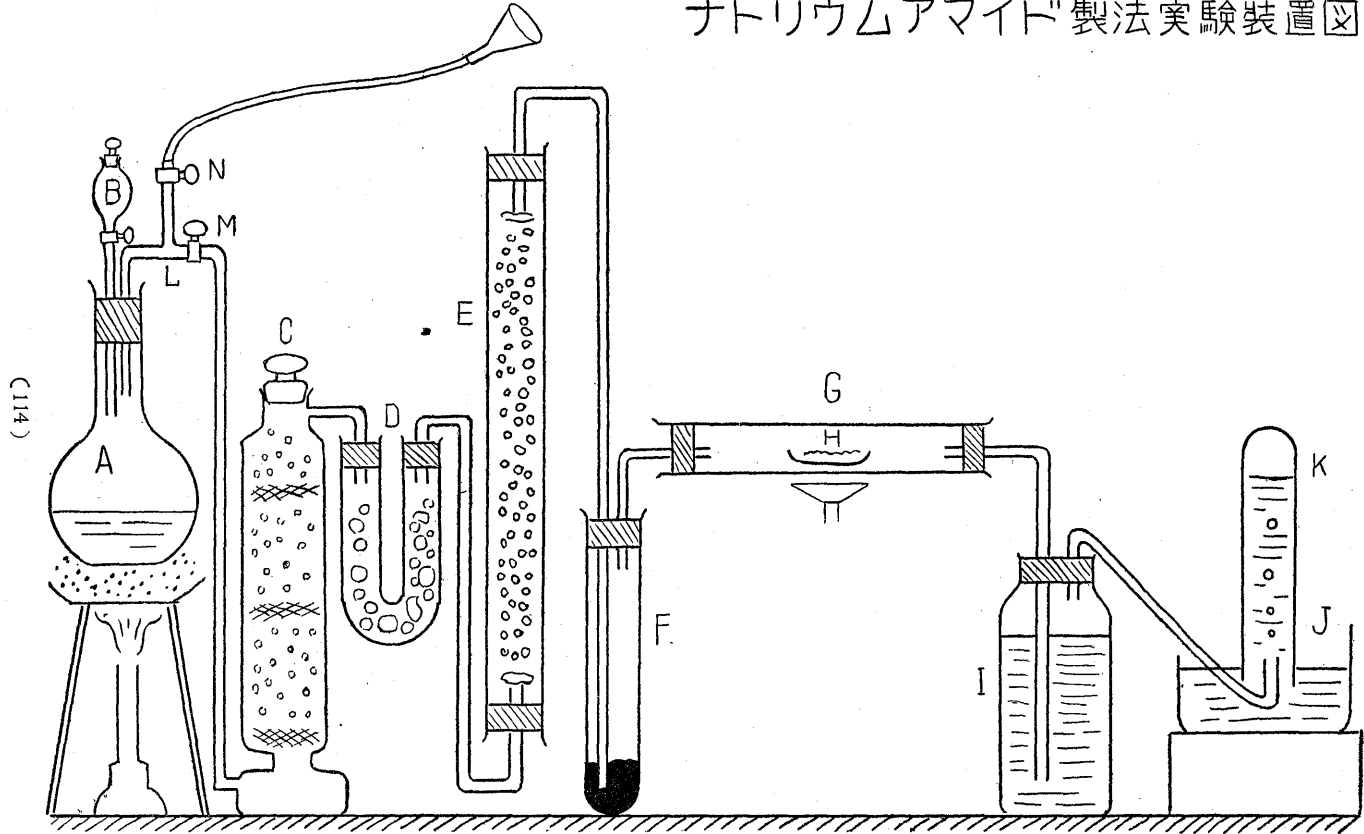
灰白色の熔融物がボートの中に生成してくる。而してこの際試験管中に溜つた瓦斯に点火して水素なることを確認す。



此の磁製ボートに生成せる灰白色の物質が目的のナトリウムアמידである。該物質を水にとかしてアルカリ性反応を呈し NH_4^+ の存在することを確認し得。

反応終了後はバーナを遠ざけると同時にG管の両端の栓を抜いておき、M栓を閉ぢN栓を開きフラスコ中のアモニアガスの余分を室外に放出せしめる、G燃焼管から取り出したボートの中ナトリウムアמידは素早く掻き取りデンケーターの中に保有す。採取率約62%である。

ナトリウムアミド"製法実験装置図



* * * *

注意事項としてはアムモニアガスの発生、ナトリウム熔融に際しても瓦斯の焰は成るべく小さくすることナトリウム片は決して燃焼管中に直接に載せて加熱せぬ事が肝要である。

アムモニアガス発生時には水銀層通過の泡を終始観察しておくことが必要である。

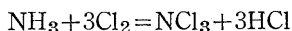
要するに本実験は原理的には簡単ではあるが揮発性刺激性のガス酸化性鋭敏なナトリウム金属取扱上至難なところがあるが上記の方法で行ふと割合円滑容易に操作し得る一例を披露紹介した次第である。

* * * *

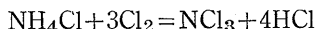
- | | | | |
|---|------------|---------|----------|
| ① | } 理論応用無機化学 | 亀 高 徳 平 | 共 編 346頁 |
| ② | | 櫻 本 竹 治 | |
| ③ | 無 機 化 学 | (千谷利三著) | 563頁 |
| ④ | 無 機 化 学 | (千谷利三著) | 564頁 |
| ⑤ | 理 科 年 表 | | |

塩 化 窒 素

① アムモニアに過量の塩素を作用させる時に生じ



又塩化アムモニウム濃溶液に過剰の塩素を作用せしめる場合も生じる



黄色の重い油状物質で以上の反応は吸熱及反応で生成熱 -42Cal. であるため本品は分解して窒素と塩素とにならんとする傾向が強いで強烈な爆発を起し易く極めて危険な化合物で発見者 Dulong は此の爆発に依に三指と片眼を失^②つた。(1811)

③ M, Faraday が H, Davy の助手をしていた時最深の注意を払ふて本品を扱ふたと記されている。併し CH_4 , CHCl_3 , C_6H_6 の溶媒中では割合安定であるからベンゼン中で採取する方法を採用する。^④他の一つは塩化アムモニウム飽和

水解液を 35°C で電気分解し発生機中で NH_3 と Cl_2 とを化合させ成生した NCl_3 が分解し易い現象を観察する。

実 験 装 置

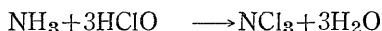
500cc. の有栓三角フラスコ、足長漏斗、硝子曲管を用意す。

有栓三角フラスコは普通500cc. 入り緊密な栓の品を準備す。

足長漏斗は上部の直径 3.5c.m. 足には硝子管を接続させて全体を15c.m. にする硝子曲管は 内径 5m.m. 外径7m.m. 長さ15c.m. 25c.m. を二辺とし夾角を約 60° 程とする。

実 験 操 作

塩化窒素を作る方法としては



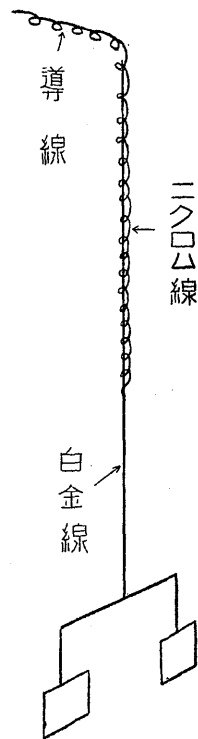
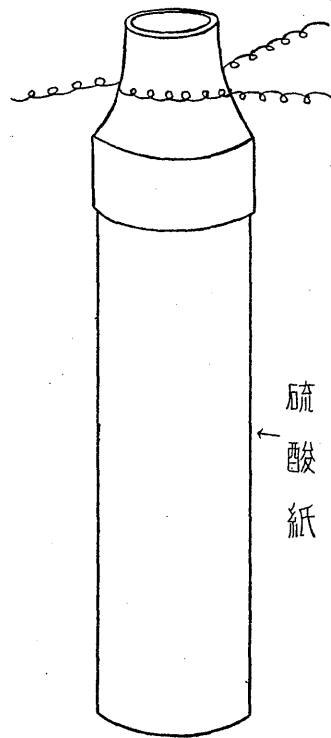
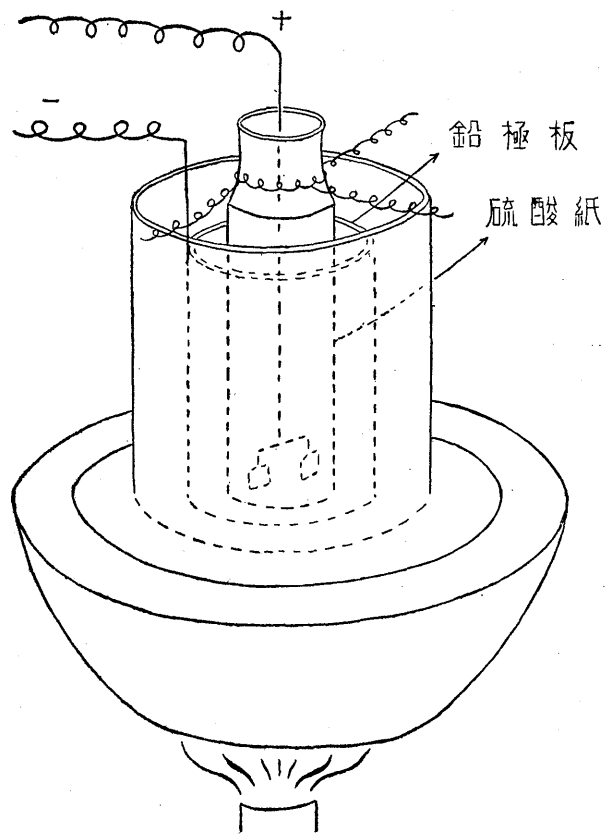
市販の漂白粉は有効塩素はまちまちで30~39%と見做す時、10gr. 中に3.5gr. を含むわけであるから文献に依る有効塩素 2.25gr. を含むには6.43gr. の漂白粉を必要とする。

今 6.43gr. の漂白粉をとり、水を入れ 100cc. に溶かすとその水溶液中には 2.25gr. の有効塩素を含む。従つて $6.43 \times 5 = 32.15\text{gr.}$ の漂白粉を水に入れて 500cc. にするとその中の塩素は $2.25 \times 5 = 11.250\text{gr.}$ である。

表題の式の反応を用ひて塩化窒素のベンゼン溶液を作るには 11.25gr. の漂白粉を水にとかして 500cc. とし 500cc. の三角フラスコの共口壺に入れこれに上記の漏斗を挿し込みその下の端が水溶液の中にくる迄差込み且軽く動かし乍ら此の漏斗を通して 10% の塩酸を注意して加へる。そして時折溶液の一部をピペットで取出し、これに 20% の塩化アモニウム水溶液を過剰に加へて見ても、最早気体の発生が見られなくなつたならば塩酸を加へることを止めるのであるがこれには普通上記の塩酸が 30~35cc. を要した。

此の様にして HClO の溶液が出来たならばこれに 20% の塩化アモニウム水溶液 30cc. を加へ全体を軽く振動後更にベンゼン 30cc. を加へ壺に栓をして直ちに約 30 分間振盪してよく混和す。水溶液の層を上記のサイフォンで出来るだけ

(117)



完全に吸取りベンゼン層には底に塩化カルシウム塊状3gr.程を濾紙を通して濾すと10%の塩化窒素のベンゼン溶液約19cc,を得る。本実験は光を遮る要があり又その溶液は暗所に保存して置く。

* * * *

遊離状態では塩化窒素は不安定で分解し易く危険であるから上記の様にベンゼンの溶媒中の NCl_3 を得たが今度は NCl_3 は極めて爆発性物質であることを示す実験を試みることにする。

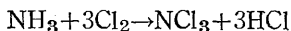
次の図中に示す様に水浴上に置いた硝子円筒Bの中に入れて 35°C に熱した塩化アムモニウム飽和水溶液の中に硫酸紙でこしらへた隔壁Pに依つて隔てられた鉛極板Kと白金の陽極Aとを入れ、且陽極液の表面即ち其下端に硫酸紙の陽壁を吊している硝子筒G中の液面に少量のテレピン油を浮べてから電解する。そうすると白金陽極Aの表面に発生した塩素が溶液中の塩化アムモニウムと作用して塩化窒素を生じるから其の気泡が陽極液の表面に上つてくると共に其処にあるテレピン油に触れて直ちにパチパチと云ふ小爆発音を発し乍ら分解するのが見られる。又この様にすると危険な塩化窒素が多量に蓄積することを防ぐことが出来るがこの実験を余り長く続けると NCl_3 の大きな滴が器底に沈んで爆発を起す危険が多くなる故に避けた方がよい。

水溶液は $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

陽極では $\text{Cl}^- + \oplus \rightarrow \frac{\text{Cl}_2}{2}$

陰極では $\text{NH}_4^+ + \ominus \rightarrow \text{NH}_3 + \frac{\text{H}_2}{2}$

結局 陽極の Cl_2 と陰極の NH_3 とが



と同時に陽極に発生した Cl_2 と陽極附近に未反応の NH_4Cl と反応し

$\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3 + 4\text{HCl}$ となつて NCl_3 を発生す。次に NCl_3 が水溶液中の H_2O と作用して



$2\text{HClO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + \text{O}$ となりClを遊離しこれがテレピン油に添加す。

実 験 装 置

甲に示された実験に使用した硝子円筒Bは内径9.5c.m. 高さ14c.m. 体積750cc. 入のもので又その中へ入れる鉛極板Kは厚さ1m.m. のものを円筒状に巻いた。その両端をハンダ附をなし周囲29c.m. 高さ11c.m. を持つている。

次に硫酸紙の隔壁Pは乙に示されてあるが如く 内径6c.m. 長さ10c.m. の鼓胴型の上下が開いた硝子筒の下端に木綿糸で括り付けられてあり、そしてこの硝子円筒Gは図に見る様に星型に突出された針金製の支へDに依つて円筒の上様に支へられる様になつてゐる。テレピン油はこの硝子筒Gの中にある塩化アムモニウムの液面に浮べるのである。

実 験 操 作

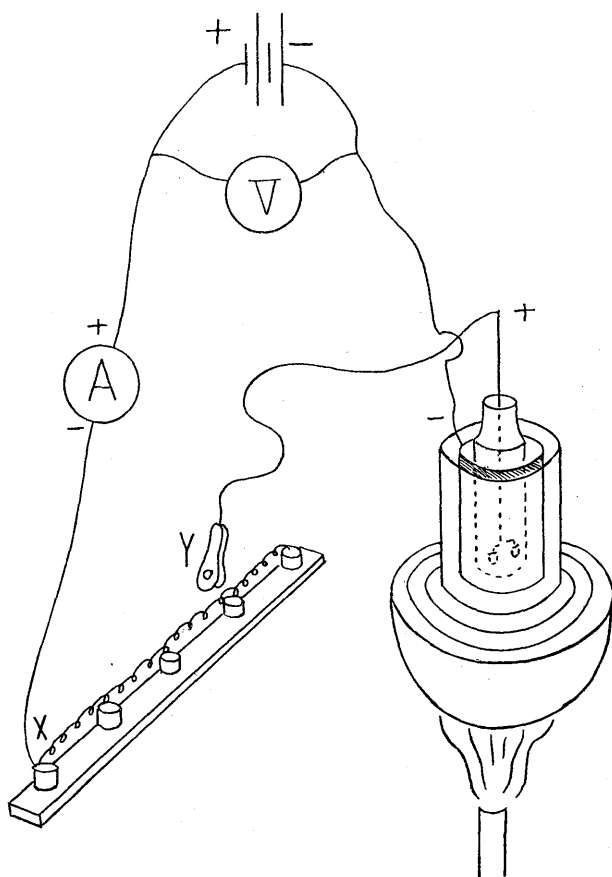
塩化アムモニウム水溶液 35°C に於ける飽和溶液は NH_4Cl 264gr. を水にとかりて600cc. の水溶液にした時に得られ温度下らぬ様に水浴上に加熱す。

最後に円筒の中心に入れる白金線の陽極は同じく丙に拡大して示されてある通り 1c.m. \times 1c.m. 厚さ0.2m.m. の白金板で二枚吊し 太さ0.5m.m. 長さ5c.m. の白金線の下端に密着せしめたものでこの白金陽極は電解に際して其表面に発生した塩素が出来るだけ周辺の NH_4Cl と反応する機会を持つ様に円筒の底に近く挿し込んでおく。

陽極の導線にニクロム線を結付けそのニクロム線には該白金線を撚ちて接続してハンダ附をした。

此実験には電圧は直流発電機で 38~45v; として抵抗器としては100W. の電熱用ニクロム線を図に示す様に円筒状碍子で止めて細い板上にとりつけ導緒の一端に洗濯用つまみ (真鍮製) をハンダ附にしたものを適当に移動させて抵抗を加減して7~10A. の電流を通じ乍ら電解を施した。電流を通じたら直ちに NCl_3 の小爆発が2~3秒続いたが後は続かずこれは陽極用の白金線が細かつた為に陽極用のニクロム線につけてあつたハンダの部分から熔けて外れていた。併し小さいけれど爆発的な不連続的な音を確認することが出来た。結線状況は図に示される通りである。尚7~10Aの電流をつくる抵抗としては図の中のXY間の長さは30c.m. ~ 35c.m. であつた。

又



参 考 文 献

- | | | | |
|---|-------------------|----------------|---------|
| ① | 理論応用 無機化学 | 龜高德平 著
樞本竹治 | 346頁 |
| ② | | 〃 | 346頁 下段 |
| ③ | 中瀬古六郎著 | 世界化学史 | 403 |
| ④ | Hentschel Ber. | 30 (1897) | 2642 |
| ⑤ | Hofer. chem. Ztg. | 20 (1890) | 473 |

附記 白金線の太さが電流の強さに比べて細すぎた怨があるから今度もう少し太くしたら小爆発音が連続的に起り多量の NCl_3 が発生分解すると思ふ。

Okuhara, Tetsu

Preparation of Natriumamide and Nitrogenchloride

R é s u m é

I found there is a method of preparing natriumamide in principle in several text-books, and if there is a method it is a industrial one. So I have tried to make it smoothly and easily at our laboratory. As metallic natrium is well known, it melts at 97.5°C and is easy to decompose in the small amount of moisture in air and then to oxide. And ammonia gas has lone pair electrons, it has tendency to combine to any elements and compounds. But this gas is very stimulous and has less density than air. So that I caught it by boiling the ammonium aquous solution and drying by drying agent—sodalime, calcium oxide, and potassium--hydroxide in U-tubes throughly. Then the ammonia gas current is flowed through the combustion-tube that is contained the boat including some slices of Natrium at about 135°C .

Many attention was paid that natrium will not run out of the boat into the burning-tube, and excess NH_3 was flowed out through the vinyl-tube out-side.

* * *

Nitrogenchloride is able to combine between nitrogen gas and chlorine gas in ordinary state. But this reaction is necessary to be given some heat—enthothermic reaction.

But it is stable in solvent— C_6H_6 , CCl_4 and CHCl_3 .

Then I have tried to make it by bleaching-powder, dilute hydrochloric acid and ammoniumchloride solution in solvent benzene. It is yellowish brown in benzene.

* * *

The other experiment has shown how it is easy to decompose at the existence of unstable compound—terpentine oil which has double bond.

The saturated ammoniumchloride solution is treated with electrolytic analysis at 35°C by the anode with pb..

The taken nitrogenchloride is decomposed by oil at once. Whenever its chloride is reacted, I found some small explosive sounds by snatches. Then I could recognize nitrogenchloride was able to be caught in the vessel.